منحنی‌های جذب روی در خاکهای اسیدی ،آهکی و گچی همراه با تغییرات کانیها و اثر آنها در میزان جذب

سهیلا سادات هاشمی ، مجید باقرنژاد

مقدمه:

روی یک عنصر ضروری کم مصرف برای انسان، حیوان و گیاهان می‌باشد که عمدتا برای انسان و حیوان ضروری است، کمبود آن اختلاتی در عملکرد آنها ایجاد می‌کند. بیشتر خاکهای زراعی معمولی حاوی ۱۰ تا mg/kg ۳۰روی هستند. در ایران بدلایل زیر کمبود روی وجود دارد: فقیر بودن خاک از کانیهای حاوی روی، وجود مقدار زیاد آهک و بی‌کربنات در آبهای آبیاری، تسطیح خاکهای زراعی، عدم مصرف کودهای محتوی عناصر کم مصرف و کاربرد زیاد فسفر در حلالیت کانیهای روی در خاکها. ترکیبات مهم در خاک که نقش اساسی در جذب روی دارند شامل: کانیهای رسی، اکسیدهای فلزی هیدراته (آبدار) و مواد آلی می‌باشد که به نام فاز جامد خاک معروف هستند. جذب روی بوسیله $CaCo_3$ و رسوب هیدروکسید روی یا هیدروکسی کربناتها روی مکانیسم کنترل کننده حلالیت روی در خاکهای آهکی است[۵]. بر همکنش بین روی و اکسیدهای آهن و آلومینیم با تشکیل پیوندهای کوالانسی در سطوح گروههای هیدروکسیدی به عنوان یک مکانیسم اصلی نگهداری روی در خاکهای اسیدی است[۳]. افزایش قدرت یونی، نگهداری روی را در خاک‌های اسیدی کاهش می‌دهد اما بر جذب روی در خاکهای آهکی اثر نمی‌گذارد. غیر قابل دسترس بودن یونهای فلزی در خاکها بدلیل جذب آنها بر روی سطوح کانیهای رسی و یا حتی بدام افتادن آنها در منافذ بسیار کوچک خاکدانه نیز می‌باشد [۲].

مواد و روشها:

نمونه‌های خاک از عمق ۳۰-۰ سانتی‌متر از ۶ رده برداشته، هوا خشک شده و پس از کوبیدن از الک ۲ mm عبور داده شدند. خصوصیات فیزیکوشیمیائی نمونه ها تعیین شده، پس از انجام آزمایشهای فیزیکی و شیمیائی نمونه‌های خاک جهت خالص‌سازی رس آماده گردیدند. بر طبق نتایج بدست آمده اسمگتیت، کلریت، ورمی‌کولایت، ایلایت، پالی‌گورسکایت، کائولنیت، کوارتز و کانی‌های مخلوط در بخش رس خاکها تشخیص داده شد. جهت انجام آزمایش جذب ۲ گرم از نمونه‌های خاک را وزن نموده، با ۲۰میلی‌لیتر از سری متفاوت محلولهای الکترولیت با غلظت ۰، ۰/۵، ۱، ۳، ۵ و ۱۰ میلی‌مولار سولفات روی در لوله‌های سانتریفوژ ۳۰ میلی‌لیتر ریخته و برای ۲۴ ساعت در دستگاه شیکر قرار می‌دهیم. پس از حالت تعادل نمونه‌ها را سانتریفوژ و عصاره حاصله را از کاغذ صافی ویتمن No.42 صاف می‌کنیم. در این آزمایش ۲ تکرار برای نمونه‌ها مورد استفاده قرار گرفت. غلظت Zn عصاره بوسیله دستگاه ICP-OES در طول موج ۲۱۳/۸ نانومتر قرائت شد. مقدار روی جذب شده بوسیله اختلاف بین غلظت روی اولیه و غلظت نهایی پس از تعادل بدست آمد. پارامترهای جذب روی با فیت کردن داده‌های آزمایش در مدلهای مختلف بدست آمد. پ‌هاش محلولهای آزمایش در مخلوط، محلول جذبی– خاک پس از تعادل اندازه‌گیری شد. ممکن است تغییرات PH در حین آزمایش بر روی واکنشهای جذب اثر گذار باشد.

نتایج و بحث:

همانطور که گفته شد، پارامترهای جذب روی با فیت کردن داده‌های آزمایش در مدلهای متفاوت، شامل مدل تمکین (۱)، مدل لانگمیر (۲) و مدل فروندلیچ (۳) مورد برسی قرار گرفت، که بهترین مدل در بین آنها با ضریب همبستگی بالا لانگمیر بود.

$$X=K_1+K_2\ln C \qquad \text{مدل (۱)}$$

$$X= (KbC)/(1+KC) \qquad \text{مدل (۲)}$$

$$X= KC^{1/n} \qquad \text{مدل (۳)}$$

X مقدار روی جذب شده ($mg\ kg^{-1}$) ، C غلظت روی در محلول تعادل ($mg\ L^{-1}$) و ضرایب K, n, b, K_1, K_2 ضرایب جذب هستند.

اثر کانیها در میزان جذب: در این مطالعه از چهار محلول زمینه الکترولیت ۵۰ میلی‌مولار نیز برای مطالعه استفاده شد. که شامل KCl، KNO_3، KH_2PO_4 $NaNO_3$ می‌باشد. استفاده از محلول زمینه ۵۰ میلی‌مولار ما را مطمئن می‌سازد که اثرات کاتیونها و آنیونها را می‌توان در یک قدرت یونی ثابت مورد ارزیابی قرار دهیم. وجود این محلولها در تغییرات کانی نیز موثر است. در خاکهای اسیدی مطالعه شده عمدتا" کانیهای ورمی‌کولایت و اسمگتیت ناچیز بوده یا اصلا" مشاهده نمی‌شود لذا k^+ منجر به اتصال لایه‌ها در ایلایت شده، پس میزان جذب را در این خاکها نسبت به خاکهای آهکی و گچی کمتر نمایش می‌دهد و باعث تغییر کانی و ایجاد میکا می‌شود. در خاکهای آهکی میزان ایلایت کمتر از ورمی‌کولایت و اسمگتایت است، لذا k^+ کمتر از روی جذب شده، و میزان جذب روی در حضور این کاتیون بیشتر است. در دو خاک گچی با اینکه ورمی‌کولایتی دیده نمی‌شود ولی می‌توان این عمل را به اسمگتایت نسبت داد. حضور مقادیر زیاد پالی‌گورسکایت بدلیل سطح ویژه بالا، خود دلیلی برای بالا بودن میزان جذب در خاکهای گچی می‌باشد. در اثر جذب روی کانیهای جدیدی از روی نیز ایجاد می‌شوند. مثلا در خاکهای آهکی با غلظت پائین فسفر یونهای کربنات با روی واکنش داده و به شکل $ZnCO3$ رسوب می کنند، هم‌چنین رسوب روی به صورت هیدروکسیل کربنات نیز در خاکهای آهکی پیشنهاد می‌شود. رسوب آهن و روی به صورت فرانکلنیت نیز در تمامی خاکها اتفاق افتاده است [۱]. رسوب فسفات روی همانند Hopeite نیز ممکن است در خاکهای آهکی صورت بگیرد. مطالعات اخیر نشان داده که در خاکهای آلوده به روی علاوه بر KH_2PO_4 ممکن است Hopeite نیز تشکیل شود و در نتیجه باعث افزایش روی به صورت غیر قابل دسترس گردد [۴].

منابع:

[1] Catlett, K. M., D. M. Heil., W.L. Lindsay and M. H. Ebinger.2002. Soil chemical properties controlling zinc activity in 18 Colorado soils. Soil. Sci. Soc. Am. J. 66:1182-1189.
[2] Hamon, R. E., M. J. Melauglin and G.cozens.2002. Mechanisms of attenuation of metal availability in in-situ remediation treatmente. Environ. Sci. Technol. 36:3991-3996.
[3] Kalbasi, M., G. J. Raez and L. A. Lowen-Rudgers.1978. Mechanisms of zinc sorption by iron and aluminum oxides. Soil. Sci. 125:146-150.
[4] Mc Gowen, S. L., N. L. Basta and G. O. Brown.2001. Use of diammonium phosphate to reduce heavy metal solubility and transport in smelter-contaminated soil. J. Environ. Qual. 30, pp.493-500.
[5] Papadopoulos, p., and O. L. Rowell.1989. The reactions of Copper and Zinc With Calcium carbonate surface. J. Soil. Sci. 40. pp.39-48.